

氏 名	関 洋 文
学 位 の 専 攻 分 野 の 名 称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	乙理第66号 (文部科学省への報告番号乙第378号)
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位授与年月日	2017年3月3日
学 位 論 文 題 目	Characterization of the chemical bonding at the interfaces of SiO ₂ -related materials using microscopic infrared spectroscopy and attenuated total reflection
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 尾 崎 幸 洋 (副査) 教 授 高 橋 功 教 授 金 子 忠 弘 播 磨 弘 (京都工芸繊維大学教授)

半導体デバイスはムーアの法則に従って、約2年にトランジスター数が2倍になるサイクルを維持しながら微細化によって高性能化を達成してきた。この過程で、様々な新規材料を採用しているため、半導体製造プロセス技術は年々複雑化、細分化されており、これを評価するプロセス評価技術も重要性を増している。また、使用される材料の微細化、薄膜化が進行すると、膜物性だけでなく、界面物性評価は重要となってきた。本申請論文では、プロセス評価手法として、化学結合状態の評価にしばしば用いられるフーリエ変換型赤外分光法 (FT-IR) を用いた。FT-IR は、Si 中の不純物評価や薄膜中の化学結合状態の評価など広く半導体の評価に使用されている手法である。特に半導体のゲート絶縁膜などの重要な部位に用いられている SiO₂系材料に関しては、古くから多くの研究がなされており、様々な有益な知見が得られているため、半導体中の SiO₂系材料に関するプロセス開発に FT-IR を応用することは重要である。しかしながら、半導体の評価に用いるには FT-IR における空間分解能や深さ分解能がミクロンオーダーと半導体のサイズに比べて大きく、分解能不足であることが問題である。そこで、本研究では、前処理法、試料構造、評価方法を検討し、最適化することによって、FT-IR を用いた半導体用途の SiO₂系材料に関しての半導体プロセス評価法を確立することを目的とした。

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は四つの章からなる。各章の要旨は以下のとおりである。第一章は、有機・無機ハイブリット材料における深さ方向の化学結合状態評価法の提案に関するものである。半導体の層間絶縁膜に使われる低誘電率層間絶縁膜 (Low-k 膜) は、Si-O 骨格とメチル基等の有機成分を含む有機・無機ハイブリッド材料である。有機成分を含むため、プラズマエッチング工程で膜が変質し易く、誘電率が上昇してしまうという問題があり、加工プロセスによる Low-k 膜のダメージを評価する必要がある。本章では、レジストを除去するアッシングというプラズマ処理に注目し、有機成分を含む Low-k 膜の深さ方向でのダメージ評価方法を確立することを目的とした。従来の FT-IR を用いた深さ方向分析法では、サブミクロン以下の厚みで有機成分を含んでいる Low-k 薄膜では、空間分解能や深さ分解能不足、前処理時の変質などの問題で深さ方向の化学結合状態評価は不可能であった。しかしながら、著者はダメージレスの新規前処理手法を開発することによ

て、世界で初めて有機成分を含んだ薄膜の深さ方向の化学結合状態評価法を確立した。開発した前処理法で形成した Low-k 膜の傾斜面（傾斜幅は膜厚の1000倍以上）に対して顕微 IR 法のライン分析を適応することで、Low-k 膜のアッシングダメージ評価を行った。約25nmの深さ分解能で深さ方向の化学結合情報が得られ、アッシング時に用いられるガス種による深さ方向のダメージ分布の違い、化学結合状態の変化からアッシングダメージのメカニズムについて明らかにした。また、アッシングダメージによって減少する Si-CH₃基量は、Low-k 膜の誘電率と相関がみられた。

第二章は Cu/low-k 微細配線構造での Low-k 膜のダメージ評価法の確立について述べている。FT-IR はパターンなし試料に対しての評価で用いられることが多いが、半導体デバイスは微細加工され、微細配線構造のような3次元構造を有している。よって、3次元構造とパターン化されていない試料では、Low-k 膜へのプロセスダメージの入り方やダメージの質が異なる可能性がある。本章では、Cu/Low-k 微細配線構造での Low-k 膜のダメージ評価法の確立を目的とした。本研究で用いた微細配線構造では Cu 配線および Low-k スペース幅は70nmであり、FT-IR を用いて特定の Low-k スペース部分だけを狙って評価することはできないが、同じ周期構造を約100ミクロン角の領域に形成することで、顕微 IR を用いた評価が可能である。また、Cu 配線に垂直方向の電場成分を有する偏光を用いて透過測定を行うことで、赤外光をほぼ100%透過できる測定法を確立した。また、配線間隔、配線高さを変化させた評価から、本方法では Low-k 膜側壁のダメージを検出していること、Low-k 膜中の OH 基量がダメージの指標になることが明らかにした。また、従来微細配線構造での Low-k 膜のダメージ評価に用いられていた電子顕微鏡を用いた評価（TEM-EELS）で検出できない微小なダメージに関しても評価可能であり、高感度の Low-k 膜のプロセスダメージ評価手法を確立できた。微細配線構造での FT-IR による評価例は報告がなく、世界で初めての評価法を確立した。本手法は、より微細な配線構造やトレンチ構造に適応可能であり、その他の微細なデバイス開発にも適応可能である。

第三章は表面フォノンポラリトン（SPhP）による SiO₂/SiC 界面評価法の確立に関するものである。SiC 基板は、小型化、低損失、高効率電力変換が実現可能なパワーデバイス用の基板として実用化されつつある。しかしながら、SiO₂/SiC 界面でのトラップ密度や実効固定電荷密度が高いことに起因するチャネル移動度が低いという問題がある。この原因としては、界面での余剰炭素や欠陥等が影響している可能性がある。FT-IR による Si 基板上の SiO₂膜の報告は多く、透過測定による評価が行われているが、SiC 基板は基板抵抗が低く、赤外光が透過しないため、透過測定は実施できない。そこで、本章では、減衰全反射（ATR）法を用いた SiC 基板上の SiO₂膜の界面評価法、特に SPhP を用いた界面評価の確立を目的とした。SiC 基板上の SiO₂膜を ATR 測定した場合には、一般的な Si 基板上の SiO₂膜でみられる Si-O 伸縮振動の縦光学（LO）モードと横光学（TO）モードによるピークの間不明ピークが存在した。薄い SiC 基板上の SiO₂膜に対する測定モードの違いによるスペクトル変化から、このピークは SPhP モードに帰属でき、ピーク位置は膜厚依存性を持つことを示した。SPhP モードは界面の状態に敏感なモードであることから、電気特性との相関がみられる可能性がある。結晶面方位違いなどのチャネル移動度が異なる SiO₂/SiC 試料の ATR 測定結果から、SPhP モードと電気特性の関係について検討し、TO モードに対する SPhP モードの相対強度がチャネル移動度と相関を持つことを明らかにした。本評価法は、チャネル移動度の簡便な評価法として利用できる可能性がある。

第四章は偏光 ATR 法を用いた TO モードの深さ方向評価法について述べている。SiO₂/SiC 基板界面の化学結合状態評価は、低チャネル移動度の原因を推定するために重要な知見になるが、SiC 基板上では透過法による測定を適応することができない。そこで、本章では、偏光 ATR 法を用いた SiC 基板上 SiO₂膜の深さ方向評価法の確立を目的とした。深さ方向の分析方法としては、フッ酸によるエッチングと ATR 測定を繰り返すことで深さ方向の分析を行い、ATR 測定時の偏光を変えることによって、SiC 基板に垂直方向（p 偏

光)、平行方向(s 偏光)の情報を区別して議論した。s 偏光によるスペクトルは透過法で Si 基板上の SiO₂ を測定した際と同様に、TO モードによるピークが観測されており、深さ方向での TO モードのピーク位置は SiC 基板界面付近(SiO₂膜厚約 3 nm 以下)で低波数シフトが観測されている。4H-SiC (Si 面)を熱酸化した試料に対して NO 雰囲気での後酸化処理を行い、チャネル移動度が向上した試料では、SiC 基板界面付近での TO モードのシフト量に違いがみられ、このシフト量が大きいほどチャネル移動度が低いという相関がみられた。また、SiC 基板界面での不純物および欠陥についてのカソードルミネッセンス (CL) 法などの評価結果から、NO 雰囲気での後酸化処理を行った試料は、SiC 基板界面において Si-N 結合の形成、酸素欠損量の減少が観測されている。このような変化が SiC 基板界面での TO モードの低波数シフトの要因になっていると推定された。以上のように、SiO₂/SiC 基板界面での TO モードのシフト量とチャネル移動度の関係およびシフトの原因について初めて示し、偏光 ATR 法を用いた深さ方向分布評価法を確立した。

論文審査結果の要旨

本論文は、赤外分光法(減衰全反射吸収(ATR)法および顕微 IR)を用いた SiO₂系材料での半導体プロセス評価法の確立に関するものである。本研究の新規性、独創性、重要な結論をまとめると以下になる。

- i) 低誘電率層間絶縁膜については、1 μm 以下の薄い有機・無機ハイブリット薄膜の深さ方向の化学結合状態の評価法を確立した。開発した前処理法は、形成した傾斜面に対して様々な表面分析を適応することで薄膜の深さ方向評価が可能である。よって、レジスト膜等の有機膜の深さ方向分析の標準的な方法となりえる。
- ii) 微細配線構造での評価法の研究では、世界で初めて数十 nm オーダー幅の Cu/Low-k 微細配線構造における簡便なプロセス評価法を確立した。この評価技術は、従来法に比べてもより簡便で低コスト、高感度なものであり、Low-k 膜のプロセス開発に適応されており、プロセス最適化に貢献をした。また、提案した手法はより微細な構造を持つ半導体デバイスの評価にも適応可能であり、FT-IR の適用分野を拡大することができた。
- iii) SiC 基板上の SiO₂膜に関しては、ATR 法を用いた界面評価法を提案し、ATR 測定で検出された未知のピークに対する表面フォノンポラリトンモードの同定やこのピーク強度を用いた評価法の研究、また SiO₂/SiC 基板界面に対する偏光 ATR 法を用いた深さ方向評価法の研究を行い、SiC デバイスで最も重要なチャネル移動度と相関がある物理パラメータを見つけることができた。見いだした物理パラメータは今後の SiC 基板上 SiO₂膜のプロセス開発に貢献していくと思われる。

このように申請者の研究はきわめて新規性、独創性にとみ、半導体プロセス評価へのインパクトも大きい。確立した評価法の中には次世代のパワーデバイス用の基板として期待されている GaN や Ga₂O₃基板の評価にも適応可能なものもあると考えられる。

本論文の内容はすでに J. Appl. Phys. や Appl. Spectrosc. などに 4 編の論文として公表されている。また著者は 15 編の関連論文を J. Appl. Phys. や Appl. Phys. Lett. などに発表している。また国際会議で本論文の内容を口頭で 2 件、ポスターで 3 件発表している。国内の会議では口頭で 3 件、ポスターで 2 件発表している。審査委員は本論文の内容を中心に面接と公開の論文発表会を行い、著者が論文内容と用いた技法について充分な理解とともに関連する分野についても学識を有し、また将来の研究遂行に対しても十分な能力を持つことを確認することが出来た。英語能力に関しては、著者自らが英語で論文執筆を行い、国際会議で発表していること、さらにドイツベルリン自由大学に半年間留学経験があることなどを考慮し、十分であると判定した。以上のことより、審査委員会は本論文の著者が博士(工学)乙号の学位を授与されるに足る十分な資格を有するものと判定する。